

rior Art

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-330614

(43)公開日 平成8年(1996)12月13日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/04 21/368			H 0 1 L 31/04 21/368	E Z

審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平7-152762

(22)出願日 平成7年(1995)5月29日

(71)出願人 000186913

昭和シェル石油株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 櫛屋 勝巳

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

(72)発明者 新居 哲郎

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号 昭和シェル石油株式会社内

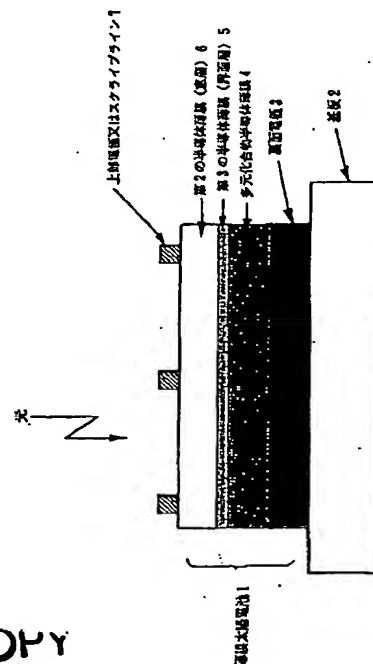
(74)代理人 弁理士 田中 康博

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池および該薄膜太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 有害物質を使用せずに高変換効率の薄膜太陽電池を得ること。

【構成】 本発明の薄膜太陽電池1は、金属裏面電極3と、該金属裏面電極層上の光吸収層となるp形の第1の多元化合物半導体薄膜4と、窓層となるn形で、透明でかつ導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜6と、前記薄膜4と薄膜6との間の界面に透明で高抵抗の第3のイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を有する構造であり、裏面電極層3上に前記第1の半導体薄膜4を成長させ、該半導体薄膜4上に第3の半導体薄膜5を溶液から化学的に成長させ、更に、前記半導体薄膜5上に第2の半導体薄膜6を成長させることにより、製造される。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属裏面電極層と、当該裏面電極層上に設けられp形またはn形の導電形を有する第1の多元化合物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜上の第1の導電形と反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜を有する構造からなることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】 第1の導電形と反対の導電形を有し透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、酸化亜鉛からなることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項3】 第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜が、溶液から化学的に成長したものからなることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】 第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜が、酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物からなることを特徴とする請求項1または3記載の薄膜太陽電池。

【請求項5】 第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、ニセレン化銅インジウム及びI-III-VI₂族カルコバイライト化合物半導体の1つからなることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項6】 第1の多元化合物半導体薄膜が、ニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウムからなることを特徴とする請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項7】 ヘテロ接合薄膜太陽電池を製造する方法において、金属裏面電極層上にp形の導電形を有する第1の多元化合物半導体薄膜を作成し、前記第1の多元化合物半導体薄膜上に透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜を溶液から化学的に成長させ、その上に前記第1の多元化合物半導体薄膜の第1の導電形と反対の導電形を有し禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜を成長させることを特徴とするヘテロ接合薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項8】 前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜の間の界面に設けられ透明で高抵抗を有する混晶化合物半導体薄膜が、亜鉛塩及びイオウ含有塩を適当な錯形成剤と混合して亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させた溶液中に亜鉛アンモニア錯塩を形成させ、第1の多元化合物半導体薄膜を前記溶液中で接触させて、当該溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させることを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 亜鉛塩及びイオウ含有塩を適当な錯形成剤と混合して亜鉛塩及びイオウ含有塩を溶解させた溶液中に亜鉛アンモニア錯塩を形成させ、第1の多元化合物半導体薄膜を前記溶液中で接触させて、当該溶液から酸素、イオウ及び水酸基を含んだ混晶化合物半導体薄膜を第1の多元化合物半導体薄膜上に成長させ、その後混晶化合物半導体薄膜を成長させた第1の多元化合物半導体薄膜を大気中でアニールして亜鉛混晶化合物中の水酸化物の一部を酸化物に、あるいは第1の多元化合物半導体薄膜と亜鉛混晶化合物間のアニオン種の相互拡散を通して第1の多元化合物半導体薄膜表面の改質を行なうことにより、透明で高抵抗の酸素、イオウ及び水酸基を含んだ亜鉛混晶化合物を作製することを特徴とする請求項7記載の製造方法。

【請求項10】 禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する第2の金属酸化物半導体薄膜が、窓層として供され、n形酸化亜鉛であることを特徴とする請求項7、8または9記載の製造方法。

【請求項11】 第1の多元化合物半導体薄膜が、光吸収層として供され、ニセレン化銅インジウム、ニセレン化銅インジウム・ガリウムあるいはニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウムからなることを特徴とする請求項7、8または9記載の製造方法。

【請求項12】 亜鉛塩が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸亜鉛の1つであることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項13】 イオウ含有塩が、チオアセトアミド、チオリア、チオセミカルバジド、チオウレタン、ジエチルアミン、トリエタノールアミンの1つであることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項14】 亜鉛塩及びイオウ含有塩と混合される錯形成剤が、水酸化アンモニウムからなることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項15】 亜鉛塩が、酢酸亜鉛であり、イオウ含有塩がチオリアからなることを特徴とする請求項8または9記載の製造方法。

【請求項16】 溶液が0.1M~4M水酸化アンモニウム中に溶解した0.01M~1M亜鉛塩及び0.1M~1Mチオリアからなることを特徴とする請求項7、8または9記載の製造方法。

【請求項17】 溶液が1M~3M水酸化アンモニウム中に溶解した0.01M~0.05M亜鉛塩及び0.1M~0.5Mチオリアからなることを特徴とする請求項7、8または9記載の製造方法。

【請求項18】 溶液がほぼ2.5M水酸化アンモニウム中に溶解した0.025M亜鉛塩及び0.375Mチオリアからなることを特徴とする請求項7、8または9記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多元化合物半導体薄膜を光吸収層として使用したヘテロ接合薄膜太陽電池、特に光吸収層としてCu-III-VI₂族カルコバイライト半導体、例えばニセレン化銅インジウム (CIS)、ニセレン化銅インジウム・ガリウム (CIGS)あるいはニセレン・イオウ化銅インジウム・ガリウム (CIGSS)のようなp形半導体の光吸収層とp-nヘテロ接合を有する薄膜太陽電池を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】前記タイプの薄膜太陽電池は広範囲に実用化可能であるとみなされ、米国特許第 4335226号明細書 (Michelsen 他による、1982年6月15日発行)に記載され、かつ高い変換効率の薄膜太陽電池を提供するためにCISからなる光吸収層上に硫化カドミウム (CdS)層を成長することを開示している。

【0003】このような高い変換効率の薄膜太陽電池を開発することを目的とした多くの刊行文献の中でも、米国特許第 4611091号明細書 (Choudray 他による、1986年9月9日発行)及び米国特許第 5045409号明細書 (Eberspacher 他による、1991年9月3日発行)は重要である。

【0004】米国特許第 5045409号明細書はCISの薄膜光吸収層のセレン化の改良方法を、また、米国特許第 4611091号明細書は、CIS 薄膜光吸収層上に溶液から化学的に成長したCdS 薄膜上に、有機金属化学的気相成長法 (MOCVD法)により作製した酸化亜鉛のような、透明で導電性を有する広い禁制帯幅のn形半導体薄膜を成長させることによりCdS層の厚さを大幅に減少させる製造方法を開示している。

【0005】前記2つの特許明細書は、大面積薄膜太陽電池モジュールの製造方法において極めて重要と理解されているセレン化水素及びCdSのような毒性の高い構成材料の使用量を最小限に抑えるかまたは排除するために有用な製造方法を開示している。

【0006】米国特許第4611091号明細書に記載された溶液から化学的にCdS薄膜を成長する作製方法はそれ以外の作製方法によるCdSよりもCIS薄膜光吸収層と高品質なヘテロ接合を形成し、かつシャント抵抗を高める効果を有するが、このような改良点はCIS薄膜光吸収層の溶液中への侵漬により形成されるヘテロ接合界面、特に薄膜光吸収層表面のエッチングあるいは選択的なクリーニング効果も含まれるとみなしている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ここ数年来、薄膜太陽電池からカドミウムのような毒性のある材料を原則的に排除しようとする試みが積極的に提案され実施されている。しかしながら、カドミウム等の毒性のある材料を含まないことと高品質なヘテロ接合を形成することで高い変換効率の薄膜太陽電池を作製する試みは成功していなかった。例えば、水酸化アンモニウムに酢酸亜鉛を溶解

した溶液から成長した亜鉛化合物層は製膜後の大気中でのアニールを実施しても水酸化亜鉛を30モル%程度まで多量に含んだ酸化亜鉛薄膜であり、CdSと同程度の良好な薄膜層は得られなかった。本発明の課題は、前記構造を有するカドミウムを含まない高い変換効率のヘテロ接合を有する薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することである。

【0008】本発明のもう一つの課題は、大容量で経済性に優れ、良好な再現性で大量生産に適用可能で、かつ使用化学薬品の濃度や必要量が少ない、前記薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することである。

【0009】本発明のもう一つの課題は、高い開放電圧 (V_{oc})を有する薄膜太陽電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、本発明における、金属裏面電極層と、当該裏面電極層上のp形の導電形を有し、かつ光吸収層として供される第1の多元化合物半導体薄膜、特にCu-III-VI₂族カルコバイライト構造の半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜上の第1の導電形と反対の導電形を有し窓層として供される第2の禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する金属酸化物半導体薄膜と、前記第1の多元化合物半導体薄膜と第2の金属酸化物半導体薄膜との間の界面に、溶液から化学的に成長した透明で高抵抗を有するイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜からなることを特徴とする薄膜太陽電池により、解決できる。

【0011】より詳細には、前記薄膜太陽電池は、窓層として供される第2の半導体薄膜が酸化亜鉛からなり、p形の導電形を有し、かつ光吸収層として供される第1の多元化合物半導体薄膜が、CIS、CIGSあるいはCIGSSカルコバイライト構造の半導体薄膜からなり、かつ溶液から化学的に成長した透明で高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を前記第1と第2の半導体薄膜の界面に有する構造からなる。

【0012】より詳細には、前記薄膜太陽電池は、光吸収層として供される第1の半導体薄膜と窓層として供される第2の半導体薄膜の界面に、溶液から化学的に成長される透明で高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜が、硫酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸亜鉛、有利には酢酸亜鉛を適当な錯形成剤、例えば水酸化アンモニウムに溶解して作製した溶液中で亜鉛アンモニウム錯塩を形成させ、その溶液中にイオウ含有塩、例えば、チオリア、チオアセトアミド、トリエタノールアミン、チオウレタン、トリエチルアミン及びチオセミカルバジド、有利にはチオリアを溶解し、光吸収層として供される第1の半導体薄膜を前記溶液と接触させて、第1の半導体薄膜上に当該溶液からイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を成長させ、かつ成長したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を大気中で数分〜数十分間アニールすることで乾燥し、かつ膜中の水酸化亜鉛を酸化亜鉛に転化すると同

時にイオウによる第1の半導体薄膜表面の改質を促進する工程により作製されたイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する構造からなる。イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜はアニール工程の前に、窒素ガスを表面に吹き付けることで乾燥させることができる。

【0013】より詳細には、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製に有利な溶液は、2.5 M水酸化アンモニウム中に溶解した0.025 M亜鉛塩及び0.375 Mチオリアからなる。亜鉛塩が、有利には酢酸亜鉛である。有利な溶液温度は80℃であり、浸漬時間は3分間及びアニール温度は設定温度で200℃であり、アニール時間は15分間である。50%までの酢酸亜鉛またはチオリア濃度の低下は、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜作製に許容される浸漬時間内であるが、再現性が幾分か劣り、かつ生産性からは短時間の方が望ましい。2 Mまでのチオリア濃度の増加も許容されるが、より低い濃度、有利には0.35M~1.1 Mの範囲では同程度の交換効率を得られるが、より低い濃度の方が化学薬品使用量の削減から好ましい。

【0014】より詳細には、前記イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜の作製に有利な浸漬時間は1~5分間であり、この時間内で良好な交換効率を有する薄膜太陽電池が得られる。特に、高い開放電圧(V_{oc})を有する薄膜太陽電池を作製するためには浸漬時間3分間が好ましい。

【0015】より詳細には、良好な交換効率を有する薄膜太陽電池を作製するためには、設定温度で150~250℃の範囲のアニールが必要である。有利には設定温度で200℃であり、時間は15分間である。

【0016】より詳細には、光吸収層として供される第1の半導体薄膜と窓層として供される第2の半導体薄膜の界面に、溶液から化学的に成長される透明で高抵抗な半導体薄膜がZn、O、S及びOHから構成されることは、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy、X線による光電子分光法)により裏付けられた。

【0017】高抵抗のイオウ含有混晶化合物半導体は、n形の導電性を有する $\text{Sn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{Cd}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{CdZn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{ZnSn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{Zn}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{In}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{Ga}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ 、 $\text{InGa}(\text{O}, \text{OH}, \text{S})_x$ を含むことができる。

【0018】

【作用】溶液から化学的に、透明で高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を、p形の導電性を有するCu-III-VI₂族カルコバイライト構造の光吸収層として供される半導体薄膜上に安定に成長することで高い交換効率の薄膜太陽電池が作製され、従来の硫化カドミウムをその構成材料として含むCu-III-VI₂族カルコバイライト構造の光吸収層を有する薄膜太陽電池のカドミウムの毒性という問題を解決し、かつ簡単な装置構成と安価な作製法で、安全性に問題のない大面積太陽電池モジ

ュールの製造を可能にする。また、溶液からの化学的成長であるが、カドミウムのような毒性のある材料を含んだ廃液が生成せず、結果的に廃液処理コストの削減から製造コストの引下げに寄与し、薄膜太陽電池自体のコスト引下げが可能となる。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

【0020】図1に本発明の薄膜太陽電池の構造例を示す。薄膜太陽電池1は1~3mm厚さを有するガラス基板2上に形成される。裏面電極3は、前記ガラス基板2上に作製される1~2ミクロンの厚さのモリブデンあるいはチタン等の金属である。光吸収層として供される第1の半導体薄膜4は、p形の導電性を有するCu-III-VI₂族カルコバイライト構造の厚さ1~3ミクロンの薄膜、例えば、CIS、CIGSあるいはCIGSS等の多元化合物半導体薄膜である。この薄膜上に、以下に記載するような溶液から化学的に成長させた高抵抗のイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5が形成される。その上に、窓層として供されるn形の導電性を有する禁制帯幅が広くかつ透明で導電性を有する厚さ0.5~3ミクロンの酸化亜鉛からなる第2の金属酸化物半導体薄膜6が形成される。更に、上部電極あるいはスクライプライン7が、n形酸化亜鉛からなる第2の金属酸化物半導体薄膜6の露出表面に作製される。

【0021】本発明の薄膜太陽電池1は、光吸収層として供される第1の半導体薄膜4と窓層として供される第2の半導体薄膜6の界面に、酢酸亜鉛を液温80℃の水酸化アンモニウムに溶解して亜鉛アンモニウム錯塩を形成させ、その溶液中にイオウ含有塩であるチオリアを溶解し、光吸収層として供される第1の半導体薄膜4を前記溶液と3分間接触させて、第1の半導体薄膜4上に当該溶液からイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を化学的に成長させ、かつ成長したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を大気中で設定温度200℃で15分間アニールすることで乾燥し、かつ膜中の水酸化亜鉛を酸化亜鉛に転化すると同時にイオウによる第1の半導体薄膜4表面の改質を促進する工程により作製されたイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜5を有する構造からなることを特徴とする。

【0022】図2に、チオリア濃度を変化させて作製したイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有するCIS薄膜太陽電池の開放電圧 V_{oc} 及び曲線因子FFの変化特性を示す。図2に示す前記特性より、有利なチオリア濃度は、化学薬品使用量の削減から好ましい低い濃度である0.3~0.4 M、特に0.375Mで高い開放電圧 V_{oc} を、0.4 Mで高い曲線因子FFを夫々示した。この時の他の薬品濃度は、2.5 M水酸化アンモニウム、0.025 M酢酸亜鉛であった。

【0023】図3に、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体

薄膜を有する CIS 薄膜太陽電池のアニール温度に対する曲線因子 FF の変化特性を示す。図 3 に示す前記特性より、良好な変換効率を有する薄膜太陽電池を作製するためには、設定温度で $150 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲のアニール、有利には設定温度で 200°C が必要であることがわかる。アニール時間はいずれも 15 分間である。

【0024】図 4 に、図 1 に示す本発明の界面層（バッファ層）がイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜からなる CIS 薄膜太陽電池の電圧 V [V] の変化に対する電流密度 J [mA/cm^2] の変化特性を、前記 CIS 薄膜太陽電池と同様の構造で界面層（バッファ層）が薄膜 CdS 層からなる CIS 薄膜太陽電池のそれと比較して示す。なお、前記特性の測定条件および結果は、以下のとおりである。有効発電面積 0.95 cm^2 、エアマス AM1.5、照射強度 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ で、Zn 混晶化合物界面層 (a) においては、開放電圧 $V_{oc} = 0.480 \text{ [V]}$ 、短絡電流密度 $J_{sc} = 37.8 \text{ [mA}/\text{cm}^2]$ 、曲線因子 $FF = 0.67$ 、変換効率 $E_{rr} = 12.1 \text{ [%]}$ であり、CdS 界面層 (b) においては、開放電圧 $V_{oc} = 0.458 \text{ [V]}$ 、短絡電流密度 $J_{sc} = 36.2 \text{ [mA}/\text{cm}^2]$ 、曲線因子 $FF = 0.68$ 、変換効率 $E_{rr} = 11.26 \text{ [%]}$ である。前記特性から明らかなように、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する CIS 薄膜太陽電池の方が高い開放電圧 V_{oc} を示している。その結果、イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を使用することで CdS と同程度あるいはそれ以上の性能を有する CIS 薄膜太陽電池が作製できることが示された。

【0025】

【発明の効果】以上の記載のように本発明によれば、従来からの硫化カドミウムをその構成材料として含む Cu-I II-VI₂ 族カルコパイライト構造の光吸収層を有する薄膜太陽電池のカドミウムの毒性に関係した課題が解決で *

* き、かつ安全性に問題のない大面積太陽電池モジュールの製造を可能にし、また、溶液からの化学的成長であるが、カドミウムのような毒性のある材料を含んだ廃液が生成せず、結果的に廃液処理コストの削減から製造コストの引き下げに寄与し、薄膜太陽電池自体のコスト引き下げが可能となる高抵抗なイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する、高い変換効率の薄膜太陽電池を作製することが可能である。

【図面の簡単な説明】

10 【図 1】本発明の実施例の薄膜太陽電池の構造を示す断面図である。

【図 2】イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する CIS 薄膜太陽電池のチオリヤ濃度の変化に対する開放電圧 V_{oc} 及び曲線因子 FF の変化の特性を示す図である。

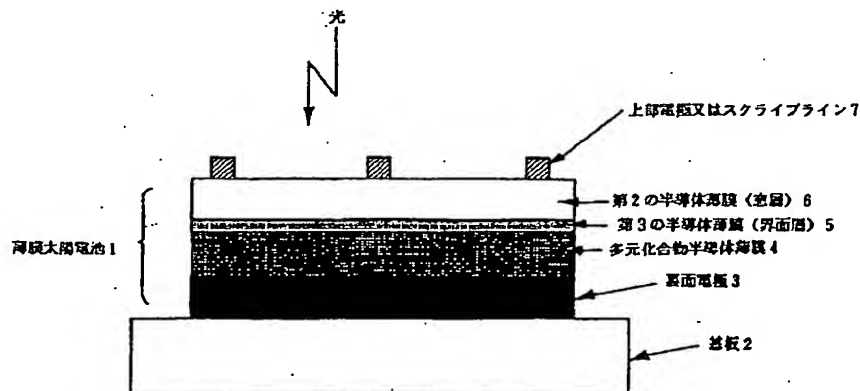
【図 3】イオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜を有する CIS 薄膜太陽電池特性の曲線因子 FF に及ぼすアニールの効果を示す図である。

20 【図 4】図 1 に図示の界面層がイオウ含有亜鉛混晶化合物半導体薄膜からなる CIS 薄膜太陽電池の電流電圧特性を、前記 CIS 薄膜太陽電池と同じ構造で界面層が薄膜 CdS 層からなる CIS 薄膜太陽電池のそれと比較して示した図である。

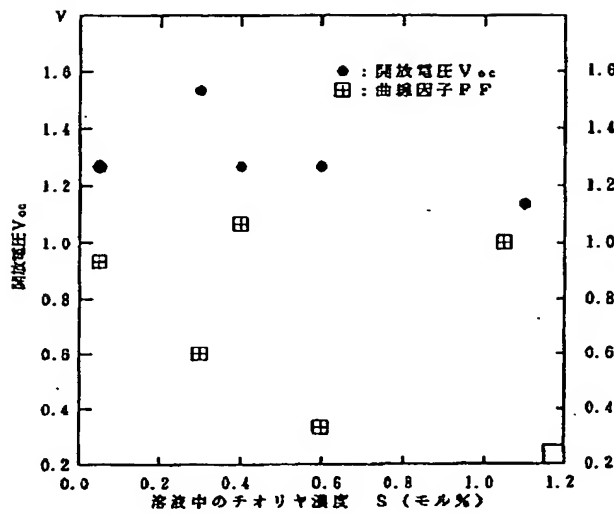
【符号の説明】

- 1 薄膜太陽電池
- 2 基板（ガラス）
- 3 裏面電極（金属）
- 4 p 形の第 1 の半導体薄膜（光吸収層）
- 5 イオウ含有亜鉛混晶化合物からなる第 3 の半導体薄膜（界面層）
- 6 n 形の第 2 の半導体薄膜（窓層）
- 7 上部電極あるいはスクライプライン

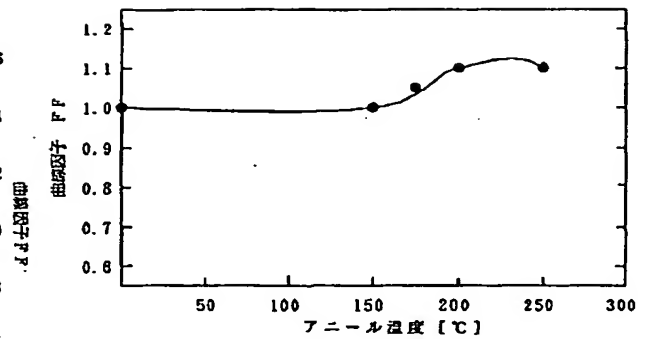
【図 1】



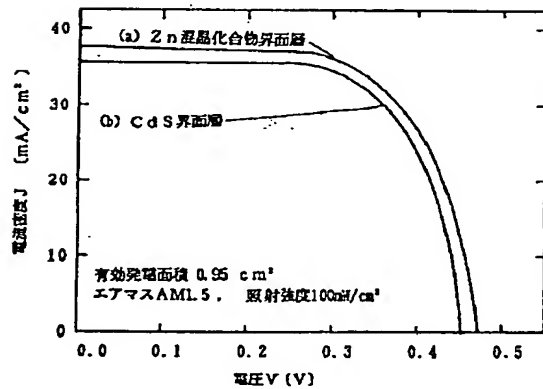
【図2】



【図3】



【図4】



(a) ZnS 複合化合物界面層

 $V_{oc} = 0.480 \text{ [V]}$ $J_{sc} = 37.8 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ $FF = 0.67$ $E_{eff} = 12.1\%$ (変換効率)

(b) CdS 界面層

 $V_{oc} = 0.458 \text{ [V]}$ $J_{sc} = 36.2 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ $FF = 0.68$ $E_{eff} = 11.26\%$ (変換効率)

BEST AVAILABLE COPY